

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/46286 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/81,  
C09D 175/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12188

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Dezember 2000 (05.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 61 402.4 20. Dezember 1999 (20.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1,  
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEISENBURG, UWE

[DE/DE]; Kardinal-Galen-Strasse 42, 47051 Duisburg  
(DE). BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch  
44 A, 48163 Münster (DE). PRIETO, Jorge [DE/DE];  
Schlossfeld 160 a, 48308 Senden (DE). STEINRÜCKEN,  
Roland [DE/DE]; An der Stenderke 6, 59939 Bruchhausen  
(DE). DORNIEDEN, Ludger [DE/DE]; Boomkamp 83,  
48599 Gronau (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, 40878  
Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATINGS FROM COATING MATERIALS, WHICH CAN BE CURED  
THERMALLY AND BY USING ACTINIC RADIATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTUNGEN AUS THERMISCH UND MIT AKTINI-  
SCHER STRAHLUNG HÄRTBAREN BESCHICHTUNGSSSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing coatings from coating materials, which can be cured thermally and by using actinic radiation, on primed or non-primed substrates by: (1) applying at least one coating material, which can be cured thermally and by using actinic radiation, to a primed or non-primed substrate, whereby producing a layer that is comprised of the coating material, and; (2) curing the layer by using heat and actinic radiation. The inventive method is characterized in that a coating material is used that consists of: (A) compounds, which, with a statistical mean, contain at least one free isocyanate group and at least one bond per molecule that can be activated by means of actinic radiation; (B) (meth)acrylate copolymerizates that contain hydroxyl groups, and optionally of; C) additives selected from the group comprised of pigments, fillers, nanoparticles, bonding agents, reactive diluents, cross-linking agents for thermal curing, solvents, water, UV absorbers, light stabilizers, radical scavengers, initiators, catalysts for thermal cross-linking, degassing agents, slip additives, polymerization inhibitors, defoaming agents, emulsifiers, wetting and dispersing agents, adhesion promoters, flow-controlling agents, film-forming auxiliary agents, sag control agents (SCA), rheology controlling additives (thickeners), flame proofing agents, siccatives, drying agents, skinning inhibitors, corrosion inhibitors, waxes and delustering agents.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen auf grundierten und ungrundierten Substraten durch (1) Applikation mindestens eines thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffes auf das grundierte oder ungrundierte Substrat, wodurch eine Schicht aus dem Beschichtungsstoff resultiert, und (2) Härtung der Schicht mit Wärme und aktinischer Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Beschichtungsstoff verwendet, der aus A) Verbindungen, die im statistischen Mittel mindestens eine freie Isocyanatgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung pro Molekül und B) hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylat-copolymerisate sowie gegebenenfalls C) Zusatzstoffe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Pigmenten, Füllstoffen, Nanopartikeln, Bindemitteln, Reaktiverdünnern, Vernetzungsmitteln für die thermische Härtung, Lösemitteln, Wasser, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, Initiatoren, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dispergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Sag control agents (SCA), rheologiesteuenden Additiven (Verdicker), Flammenschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachse und Mattierungsmitteln; besteht.

WO 01/46286 A1



TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

## Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von  
5 Beschichtungen aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen.

Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe, die auch als Dual-Cure-Beschichtungsstoffe bezeichnet werden, und Verfahren zur  
10 Herstellung von Beschichtungen hieraus sind aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 928 800 bekannt. Der bekannte Beschichtungsstoff enthält obligatorisch ein Urethan(meth)acrylat, das (Meth)Acrylatgruppen und freie Isocyanatgruppen aufweist, einen die radikalische Polymersiation initiiierenden UV-Initiator (Photoinitiator) und eine isocyanatreaktive Verbindung. Als isocyanatreaktive  
15 Verbindung kommen Polyole wie Polyester aus Diolen und Triolen sowie Diacarbonsäuren, gehinderte Amine aus Maleinsäureestern und cycloaliphatischen primären Diaminen, Polyetherpolyole oder hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymerisate in Betracht.

20 Der bekannte Dual-Cure-Beschichtungsstoff hat den Vorteil, daß einerseits eine nicht ganz vollständige thermische Härtung, die beispielsweise zum Schutz thermisch sensibler Substrate bewußt durchgeführt wird, mit der UV-Härtung oder eine beispielsweise in Schattenbereichen von komplex geformten Substraten erfolgende nicht ganz vollständige Härtung mit UV-Licht mit der thermischen  
25 Härtung kompensiert werden kann, so daß in beiden Fällen insgesamt ein sehr gutes Ergebnis resultiert.

Nachteilig ist indes, daß die Verwendung von Photoinitiatoren zu zum Teil geruchsintensiven Emissionen von Zerfallsprodukten und/oder zur Vergilbung der  
30 Beschichtungen führt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus Dual-Cure-Beschichtungsstoffen zu finden, das unter Wahrung der geschilderten Vorteile der Dual-Cure-Systeme, vergilbungsfreie und emissionsfreie Beschichtungen liefert.

Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen auf grundierten und ungrundierten Substraten durch

10

- (1) Applikation mindestens eines thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffs auf das grundierte oder ungrundierte Substrat oder auf eine hierauf befindliche Basislackschicht, wodurch eine Schicht aus dem Beschichtungsstoff resultiert, und

15

- (2) Härtung der Schicht mit Wärme und aktischer Strahlung,

gefunden, wobei man einen Beschichtungsstoff verwendet, der aus

- 20 A) mindestens mindestens einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens eine freie Isocyanatgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung pro Molekül sowie

- B) mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisat

25

oder aus mindestens einem Bestandteil (A), mindestens einem Bestandteil (B) und

- C) mindestens einem Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden Pigmenten, organischen und anorganischen, transparenten oder opaken Füllstoffen, Nanopartikeln, oligomeren und

30

polymeren Bindemitteln, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung  
härtbaren Reaktiverdünnern, Vernetzungsmitteln für die thermische  
Härtung, niedrig und hochsiedende organischen Lösemitteln („lange  
Lösemittel“), Wasser, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern,  
5 thermolabilen radikalischen Initiatoren, Katalysatoren für die thermische  
Vernetzung, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren,  
Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dipergiermitteln, Haftvermittlern,  
Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Sag control agents (SCA),  
rheologiesteuernenden Additiven (Verdicker), Flammenschutzmitteln,  
10 Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln,  
Korrosionsinhibitoren, Wachse und Mattierungsmitteln;

besteht.

- 15 Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus  
thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen als  
„erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den  
20 Fachmann nicht vorhersehbar, daß die spezielle Kombination der Bestandteile (A)  
und (B) oder (A), (B) und (C) ohne die Verwendung von Photoinitiatoren  
thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet werden kann, wobei die Härtung  
mit aktinischer Strahlung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen unterhalb  
50°C erfolgt.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Herstellung von Beschichtungen,  
insbesondere von ein- und mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder  
effektgebenden Lackierungen, auf grundierten oder ungrundierten Substraten.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter kombinierter Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach ist das erfindungsgemäße Verfahren auch für Anwendungen außerhalb der Automobillackierung geeignet. Hierbei kommt es insbesondere für die Lackierung von Möbeln und die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet es sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht. Im Falle von Metall kann das Substrat auch einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Galvanisierung oder einer Phosphatierung oder Eloxierung, unterzogen worden sein

Insbesondere in der Automobilserienlackierung wird auf die vollständig ausgehärtete oder die lediglich getrocknete Elektrotauchlackierung (ETL) ein Füller oder eine Steinschlagschutzgrundierung appliziert. Diese Lackschicht wird entweder für sich alleine oder zusammen mit der darunter liegenden Elektrotauchlackschicht vollständig ausgehärtet. Die applizierte Füllerschicht kann auch lediglich getrocknet oder partiell ausgehärtet werden, wonach sie mit

den darüber liegenden Lackschichten sowie gegebenenfalls mit der darunter liegenden Elektrotauchlackschicht vollständig ausgehärtet wird (erweiterte Naß-in-naß-Verfahren). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt der Begriff Grundierung auch die Kombination von Elektrotauchlackierung und  
5 Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP,  
10 PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten  
15 Kunststoffe zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer  
20 Hydrogrundierung versehen werden.

In einer ersten vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im  
ersten Verfahrensschritt der nachstehend beschriebene, erfindungsgemäß zu verwendende, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare  
25 Beschichtungsstoff auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert, wodurch eine Schicht aus dem erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoff resultiert. Diese Verfahrensvariante wird insbesondere bei der Herstellung einschichtiger Klarlackierungen oder farb- und/oder effektgebender Lackierungen angewandt.

In einer zweiten vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Verfahrensschritt der erfindungsgemäß zu verwendende Dual-Cure-Beschichtungsstoff auf mindestens eine auf dem Substrat befindliche Basislackschicht appliziert. Bei der Basislackschicht kann es sich auch um einen pigmentierten Dual-Cure-Beschichtungsstoff handeln. Vorzugsweise ist die Basislackschicht lediglich getrocknet oder partiell ausgehärtet, so daß sie zusammen mit der Schicht aus dem Dual-Cure-Beschichtungsstoff ausgehärtet werden kann (Naß-in-naß-Verfahren).

10 In einer dritten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Verfahrensschritt der erfindungsgemäß zu verwendende pigmentierte Dual-Cure-Beschichtungsstoff appliziert und mit einem üblichen und bekannten Klarlack überschichtet, wonach die beiden Schichten gemeinsam gehärtet werden (Naß-in-naß-Verfahren).

15

Die zweite und die dritte, insbesondere aber die zweite, Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vor allem zur Herstellung mehrschichtiger farb- und/oder effektgebender Lackierungen angewandt.

20 Die Applikation des erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoffs kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt wird.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag

30



(ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine  
5 Veränderung oder Schädigungen des erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoffs und seines gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der erfindungsgemäß zu verwendende Dual-Cure-Beschichtungsstoff nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

10

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

15

Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 µm oder unter Lichtausschluß durchgeführt, wenn der Wasserbasislack thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar ist. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des erfindungsgemäß zu  
20 verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoffe in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Beschichtungen mit der für ihre Funktionen notwendigen und  
25 vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle einer Basislackierung liegen sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 µm, und im Falle einer Klarlackierung liegen sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 75 und insbesondere 25 bis 70 µm.

30

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Applikationsmethoden auch bei der Herstellung der übrigen Lackschichten im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens angewandt werden.

- 5 Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schicht aus dem erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoff nach ihrer Applikation thermisch und mit aktinischer Strahlung ausgehärtet. Hierbei werden bevorzugt die nachfolgend beschriebenen Methoden der thermischen Härtung sowie die nachfolgend beschriebenen Methoden der Härtung mit aktinischer  
10 Strahlung angewandt.

Unter aktinischer Strahlung ist elektromagnetische Strahlung wie sichtbares Licht, UV-Strahlung und Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen. Bevorzugt wird UV-  
15 Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, angewandt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Härtung unmittelbar nach der Applikation der Schicht aus dem erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoff erfolgen. Gegebenenfalls können hierbei darunter  
20 liegende, noch nicht vollständig ausgehärtete Lackschichten mit ausgehärtet werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Grundierung bereits vollständig ausgehärtet ist.

Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit oder Abluftzeit erfolgen. Sie  
25 kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Schichten und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie gegebenenfalls noch vorhandenem Lösemittel.

Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung eine Dosis von 1.000 bis 2.000, bevorzugt 1.100 bis 1.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 1.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 1.700 und insbesondere 1.400 bis 1.600 mJ/cm<sup>2</sup> angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Klarlackschicht I gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, (partiell) ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

5

Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen.

10 Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen unterhalb 100 °C, insbesondere 90 °C.

Thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung werden gleichzeitig oder nacheinander angewandt. Werden die beiden Härtungsmethoden  
15 nacheinander verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Besondere Vorteile resultieren, wenn die Schicht aus dem erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-  
20 Cure-Beschichtungsstoff in zwei getrennten Verfahrensschritten zuerst thermisch und anschließend mit aktinischer Strahlung gehärtet wird.

Selbstverständlich können die vorstehend beschriebenen Härtungsmethoden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch zur Härtung der übrigen  
25 Lackschichten angewandt werden.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren resultierende ein- oder mehrschichtige Klarlackierung oder farb- und/oder effektgebende Lackierung kann noch mit einer Schicht aus einem organisch modifizierten Keramikmaterial,

wie es beispielsweise unter der Marke Ormocer® im Handel erhältlich ist, beschichtet werden.

Der für das erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Dual-Cure-  
5 Beschichtungsstoff besteht aus den zwei Bestandteilen (A) und (B) oder den drei Bestandteilen (A), (B) und (C).

Der Bestandteil (A) ist mindestens eine Verbindung, die im statistischen Mittel  
mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, freie Isocyanatgruppe(n) und  
10 mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, mit aktinischer Strahlung  
aktivierbare Bindungen pro Molekül enthält. Vorzugsweise ist die Verbindung  
(A) frei von aromatischen Strukturen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung  
15 aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit  
aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer  
Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach  
radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter  
Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-  
20 Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-  
Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen.  
Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders  
vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt  
verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“  
25 bezeichnet.

Besonders gut geeignete Doppelbindungen sind beispielsweise in (Meth)acrylat-,  
Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-,  
Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen;  
30 Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder

Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen enthalten. Von diesen bieten die Acrylatgruppen ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

5

Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Thio-, Hydroxyl-, Amino- und/oder Iminogruppen, insbesondere Thio-, Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, speziell Hydroxylgruppen.

- 10 Die Verbindung (A) ist erhältlich durch die Umsetzung von Polyisocyanaten, die im statistischen Mitteln mindestens 2,0, bevorzugt mehr als 2,0 und insbesondere mehr als 3,0 Isocyanatgruppen pro Molekül enthalten, mit Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung und mindestens eine, insbesondere eine, isocyanatreaktive Gruppe  
15 enthalten.

Die Anzahl der Isocyanatgruppen in den Polyisocyanaten ist nach oben im Grunde nicht begrenzt; erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Anzahl 15, vorzugsweise 12, besonders bevorzugt 10, ganz besonders bevorzugt  
20 8,0 und insbesondere 6,0 nicht überschreitet.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an vorzugsweise aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanaten hergestellt  
25 werden können und bevorzugt niederviskos sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „cycloaliphatisches Diisocyanat“ ein Diisocyanat, worin mindestens eine Isocyanatgruppe an einen cycloaliphatischen Rest gebunden ist.

Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoeth-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, insbesondere Isophorondiisocyanat.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender acyclischer aliphatischer Diisocyanate sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoeth-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan.

25

Von diesen ist Hexamethylendiisocyanat von besonderem Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

Es können auch Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid und/oder Uretidiongruppen aufweisende

Polyisocyanate verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten hergestellt werden. Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren und Polyisocyanate sind beispielsweise aus den Patentschriften CA-A-2,163,591, US-A-4,419,513, US-A-4,454,317, EP-A-0 646  
5 608, US-A-4,801,675, EP-A-0 183 976, DE-A-40 15 155, EP-A-0 303 150, EP-A- 0 496 208, EP-A-0 524 500, EP-A-0 566 037, US-A-5,258,482, US-A-5,290,902, EP-A-0 649 806, DE-A-42 29 183 oder EP-A-0 531 820 bekannt.

Beispiele geeigneter Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung  
10 aktivierbare Bindung und mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe enthalten, sind

- Allylalkohol oder 4-Butylvinylether;
- 15 - Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, insbesondere der Acrylsäure, die durch Veresterung aliphatischer Diole, beispielsweise der vorstehend beschriebenen niedermolekularen Diole B), mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere  
20 Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanacrylat oder -methacrylat; von diesen sind 2-Hydroxyethylacrylat und 4-  
25 Hydroxybutylacrylat besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet; oder
- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton, und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern.



Die Polyisocyanate werden mit den Verbindungen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung und mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe enthalten, in einem Molverhältnis umgesetzt, daß im statistischen Mittel noch mindestens eine freie Isocyanatgruppe pro Molekül verbleibt.

5

Methodisch gesehen weist diese Umsetzung keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt wie beispielsweise in der europäischen Patentschrift EP-A-0 928 800 beschrieben.

10 Der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoffe an Verbindungen (A) kann sehr breit variieren. Er richtet sich insbesondere nach der Funktionalität und der Menge des Bestandteils (B) sowie gegebenenfalls vorhandener Reaktivverdünner (C).

15 Der erfindungsgemäße Dual-Cure-Beschichtungsstoff besteht des weiteren aus mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisat (B).

Die hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) enthalten primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen. Es ist ein ganz wesentlicher Vorteil des  
20 erfindungsgemäßen Verfahrens, daß beide Arten von Hydroxylgruppen verwendet werden können. Dies ermöglicht es, die Reaktivität der hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) über sterische Effekte gezielt zu steuern.

Gut geeignete hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) werden  
25 erhalten durch die Copolymerisation der nachstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomere (b), von denen mindestens eines mindestens eine Hydroxylgruppe enthält und im wesentlichen säuregruppenfrei ist.

Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Monomere (b1) sind  
30 Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure einer anderen alpha,beta-

ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe  
5 bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder  
10 Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Diese höherfunktionellen Monomeren (b1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen  
15 verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen. So kann der Anteil an Trimethylolpropaniallylether 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen  
20 (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) eingesetzten Monomeren (b1) bis (b6), betragen. Die Monomeren (b1) können als die alleinigen Monomeren (b) eingesetzt werden, wobei mindestens ein (Meth)Acrylat (b1) angewandt wird. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, sie in Kombination mit weiteren Monomeren (b) zu verwenden.

25

Beispiele geeigneter weiterer Monomere (b) sind:

**Monomere (b2):**

(Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im  
30 Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-

Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (b2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

#### Monomere (b3):

- Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren. Als Komponente (b3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (b3) verwendet werden. Als Monomere (b3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

**Monomere (b4):**

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

**Monomere (b5):**

Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (b5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen.

**Monomere (b6):**

Im wesentlichen säuregruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere wie

- 5 - Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl -, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-,  
10 N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;
- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der  
15 Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere  
20 Diphenylethylen, und/oder Vinyltoluol;
- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid,  
25 Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma  
30 Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpf

Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder

- 5 - Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571  
10 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere,  
15 herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil, die Monomeren (b) derart  
20 auszuwählen, daß hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) resultieren, die vorzugsweise eine OH-Zahl von 100 bis 250, bevorzugt 130 bis 210, vorzugsweise Säurezahlen von 0 bis 80, bevorzugt 0 bis 50, ganz besonders bevorzugt 0 bis 15, vorzugsweise Glasübergangstemperaturen  $T_g$  von -25 bis +80 °C, bevorzugt -20 bis +40 °C, und vorzugsweise zahlenmittlere  
25 Molekulargewichte von 1.500 bis 30.000, bevorzugt 1.500 bis 15.000, ganz besonders bevorzugt 1.500 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard) aufweisen.

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der hydroxylgruppenhaltigen  
30 (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) wird durch Art und Menge der eingesetzten

Monomere (b1) und gegebenenfalls (b2), (b3), (b4), (b5) und/oder (b6) bestimmt. Die Auswahl der Monomeren (b) kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  von (Co)Polymerisaten, insbesondere Polyacrylatharzen, näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$n = x$$

$$1/T_g = \sum_{n=1} W_n / T_{g_n}; \quad \sum_n W_n = 1$$

10

$T_g$  = Glasübergangstemperatur des hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisats (B)

$W_n$  = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

$T_{g_n}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

$x$  = Anzahl der verschiedenen Monomeren

Methodisch gesehen weist die Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators in Masse oder in Lösung.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren wie Dialkylperoxide wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether. Bevorzugt werden öllösliche Initiatoren verwendet. Die Initiatoren werden

bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0.75 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (b), eingesetzt.

Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200  
5 °C, vorzugsweise 110 bis 180 °C, durchgeführt.

Bevorzugt werden als Lösemittel die nachstehend beschriebenen organischen Lösemittel (C) verwendet, die gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, insbesondere Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe oder Ester, Ether  
10 und/oder Ketone, oder Reaktivverdünner (C) für die thermische Vernetzung. Die Lösemittel können im erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoff als Zusatzstoff (C) dienen.

Die hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) können nach  
15 einem Zweistufenverfahren oder einem Einstufenverfahren hergestellt werden.

Bei dem Zweistufenverfahren wird

1. ein Gemisch aus den Monomeren (b1) sowie gegebenenfalls (b2), (b4),  
20 (b5) und/oder (b6) oder ein Gemisch aus Teilen der Monomeren (b1) sowie gegebenenfalls (b2), (b4), (b5) und/oder (b6) in einem organischen Lösemittel polymerisiert wird und
2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (b1) sowie gegebenenfalls (b2),  
25 (b4) (b5) und/oder (b6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, wird oder werden das Monomer (b3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Monomeren (b1) sowie gegebenenfalls (b2), (b4), (b5) und/oder (b6) zugegeben und weiter polymerisiert.



Daneben ist es aber auch möglich, die Monomeren (b4) und/oder (b5) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die restlichen Monomeren zuzudosieren. Außerdem können auch die Monomeren (b4) und/oder (b5) nur teilweise zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die  
5 Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Monomeren, wie oben beschrieben, zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Monomeren (b4) und (b5) sowie gegebenenfalls Teile der Monomeren (b1) und (b6) vorgelegt.

10 Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird  
15 vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. „Im wesentlichen vollständig umgesetzt“ soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten  
20 Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Bevorzugt werden die Monomeren (b) zur Herstellung der  
25 hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren (b), (co)polymerisiert.

Auch apparativ weist die Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen  
30 (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) keine methodischen Besonderheiten auf,

sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren.

5

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

10 Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) sind im Handel erhältlich und werden beispielsweise von der Firma Bayer AG unter der Marke Desmophen® A, der Firma DSM unter der Marke Uracron® und der Firma Synthopol unter der Marke Synthalat® vertrieben.

15 Der Gehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoffe an hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisaten (B) kann sehr breit variieren. Er richtet sich insbesondere nach der Funktionalität und der Menge des Bestandteils (A) sowie gegebenenfalls vorhandene Reaktivverdünner (C).

20

Vorzugsweise werden die Bestandteile (A) und (B) oder (B) und (C) sowie (A) in einem Mengenverhältnis (B) : (A) oder [(B) + (C)] : (A) angewandt, daß das molare Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen bei 3 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 1,5 und insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 1 liegt.

25

Der dritte Bestandteil des erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoffs ist mindestens ein Zusatzstoff (C), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden Pigmenten, organischen und anorganischen, transparenten oder opaken Füllstoffen, Nanopartikeln.

30 oligomeren und polymeren Bindemitteln, thermisch und/oder mit aktinischer

Strahlung härtbaren Reaktiverdünnern, Vernetzungsmitteln für die thermische Härtung, niedrig und hochsiedende organischen Lösemitteln („lange Lösemittel“), Wasser, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, thermolabilen radikalischen Initiatoren, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, 5 Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dispergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Sag control agents (SCA), rheologiesteuernenden Additiven (Verdicker), Flammenschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachse und 10 Mattierungsmitteln.

Art und Menge der Zusatzstoffe (C) richten sich nach dem Verwendungszweck der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen.

15 Dient der erfindungsgemäß zu verwendende Dual-Cure-Beschichtungsstoff der Herstellung von Unidecklackierungen oder Basislackierungen, enthält er farb- und/oder effektgebende Pigmente (C) sowie gegebenenfalls opake Füllstoffe. Dient der erfindungsgemäß zu verwendende Dual-Cure-Beschichtungsstoff der Herstellung von Klarlackierungen, sind diese Zusatzstoffe (C) naturgemäß hierin 20 nicht enthalten.

Beispiele geeigneter Effektpigmente (C) sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische 25 Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigment. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (C) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (C) sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Chromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römp Lexikon  
5 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

10 Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (C) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten  
15 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Diese Pigmente und Füllstoffe (C) können auch über Pigmentpasten in die Dual-Cure-Beschichtungsstoffe eingearbeitet werden, wobei als Reibharze u.a. die vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen  
20 (Meth)Acrylatcopolymerisate (B) in Betracht kommen.

Beispiele geeigneter Bindemittel (C) sind thermisch härtbare hydroxylgruppenhaltige oder mit aktinischer Strahlung härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute  
25 Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer Strahlung härtbare (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate,  
30 Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate,

Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate.

Beispiele geeigneter thermisch härthbarer Reaktivverdünner (C) sind  
5 stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende  
hyperververzweigte Verbindungen oder Dendrimere.

Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härthbarer Reaktivverdünner (C)  
sind die in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag,  
10 Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort  
»Reaktivverdünner« beschrieben.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (C) für die thermische Härtung sind  
Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze,  
15 Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze,  
Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen  
oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-  
Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur  
Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von  
20 Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern  
mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der  
europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden.

Beispiele geeigneter niedrigsiedender organischer Lösemittel (C) und  
25 hochsiedender organischer Lösemittel (C) („lange Lösemittel“) sind Ketone wie  
Methylethylketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat oder  
Butylacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol-, Diethylenglykol-,  
Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder  
Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, N-Methylpyrrolidon oder

Xylole oder Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Solvent Naphtha® oder Solvesso®.

Beispiele geeigneter Lichtschutzmittel (C) sind HALS-Verbindungen,  
5 Benztriazole oder Oxalanilide.

Beispiele geeigneter thermolabiler radikalischer Initiatoren (C) sind die vorstehend beschriebenen Initiatoren, die bei der Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen (Metha)Acrylatcopolymerisate (B) angewandt werden.  
10

Beispiele geeigneter Katalysatoren (C) für die Vernetzung sind Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;

Ein Beispiel für ein geeignetes Entlüftungsmittel (C) ist Diazadicycloundecan;  
15

Beispiele geeigneter Emulgatoren (C) sind nicht ionische Emulgatoren, wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen,  
20 Phenolen und Alkylphenolen.

Beispiele geeigneter Netzmittel (C) sind Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane.  
25

Ein Beispiel für einen geeigneten Haftvermittler (C) ist Tricyclodecandimethanol:

Beispiele für geeignete filmbildende Hilfsmittel (C) sind Cellulose-Derivate.

Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (C) sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen.

5

Beispiele geeigneter Sag control agents (C) sind Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304, DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben

10 werden.

Beispiel geeigneter rheologiesteuernder Additive (C) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in  
15 der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid,  
20 Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;

Ein Beispiel für ein geeignetes Mattierungsmittel (C) ist Magnesiumstearat.

25

Weitere Beispiele für die vorstehend aufgeführten Zusatzstoffe (C) sowie Beispiele geeigneter UV-Absorber, Radikalfänger, Verlaufmittel, Flammenschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren und Wachse (C) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive«

von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben.

Des weiteren kann Wasser als Zusatzstoff (C) verwendet werden, wenn wäßrige  
5 Dual-Cure-Beschichtungsstoffe hergestellt werden sollen.

Die Zusatzstoffe (C) werden in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen verwendet.

10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dual Cure-Stoffgemische weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A), (B), und (C) in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen erfindungsgemäße Dual  
15 Cure-Stoffgemische geeigneten Verfahren.

Da es sich bei dem erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoff um ein Zweikomponentensystem handelt, bei dem der Bestandteil (A) wegen seiner hohen Reaktivität bis zu Verwendung getrennt von  
20 dem Bestandteil (B) gelagert werden muß, wird hierbei üblicherweise aus den Bestandteilen (A) und (C) eine Komponente I und aus dem Bestandteil (A) sowie gegebenenfalls einem gegenüber Isocyanatgruppen inerten Zusatzstoff (C), insbesondere einem organischen Lösemittel (C), eine Komponente II hergestellt. Die Komponenten I und II werden dann kurz vor der Verwendung der Dual-Cure-  
25 Beschichtungsstoffe zusammengegeben.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen, insbesondere die ein- und mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Lackierungen sind, was Farbe, Effekt, Glanz und D.O.I.  
30 (distinctiveness of the reflected image) betrifft, von höchster optischer Qualität,



haben eine glatte, strukturfreie, harte, flexible und kratzfeste Oberfläche, sind geruchsfrei und witterungs-, chemikalien- und etch-beständig, vergilben nicht und zeigen keine Rißbildung und Delamination der Schichten.

- 5 Die mit diesen Beschichtungen beschichteten grundierten oder ungrundierten Substrate haben daher eine besonders hohe Gebrauchsdauer und einen besonders hohen Gebrauchswert, was sie für Hersteller, Anwender und Endverbraucher technisch und wirtschaftlich ganz besonders attraktiv macht.

#### 10 Beispiele und Vergleichsversuche

##### Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsversuche V1 und V2

- 15 Die Herstellung von Klarlacken und Klarlackierungen nach dem erfindungsgemäßen (Beispiele 1 bis 3) und dem nicht erfindungsgemäßen (Vergleichsversuche V1 und V2) Verfahren

- Für die Beispiele 1 bis 3 wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Bestandteile (A), (B) und (C) und für die Vergleichsversuche V1 und V2 die in der Tabelle 1  
20 angegebenen Bestandteile (A) und (C) sowie die nicht erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel miteinander vermischt. Die Mischungsverhältnisse so wurden so gewählt, daß ein molares Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen von 1,43 resultierte.

**Tabelle 1: Die Zusammensetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Klarlacke (Beispiele 1 bis 3 und der erfindungsgemäß nicht zu verwendenden Klarlacke (Vergleichsversuche V1 und V2)**

5	Beispiel und Vergleichsversuch	V1	V2	1	2	3
10	Roskydal® UA 2337 <sup>a)</sup>	11,6	8,2985	4,838	5,272	5,272
	Desmophen® RD 181 <sup>b)</sup>	11,2	-	-	-	-
	Uralac® AN 623 <sup>c)</sup>	-	12,86	-	-	-
15	Uracron® CY 467 <sup>d)</sup>	-	-	19,248	-	-
	Uracron® XP 476 <sup>e)</sup>	-	-	-	16,36	-
20	Desmophen® A 450 <sup>f)</sup>	-	-	-	-	19,091
	Butylacetat	11,2	12,853	19,248	15,454	19,091
	Lösemittelgemisch <sup>g)</sup>	65,98	65,973	56,658	62,905	56,538
25	Dibutylzinndilaurat <sup>h)</sup>	0,02	0,014	0,008	0,009	0,008

30 a) acryliertes Polyisocyanat der Firma Bayer AG;

- b) hydroxylgruppenhaltiger Polyester der Firma Bayer AG;
- c) hydroxylgruppenhaltiges Alkydharz der Firma DSM;
- 5 d) hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz der Firma DSM;
- e) hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz der Firma DSM;
- 10 f) hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz der Firma Bayer AG;
- g) Methylethylketon / Methylisobutylketon / Butylacetat / Ethylacetat / Xylol  
im Mischungsverhältnis 20 / 10 / 10 / 15 / 3;
- 15 h) 1%ig in Xylol.

Die vorstehend beschriebenen Klarlacke wurden mittels eines 200 µm Kastenrakels auf Glasplatten appliziert. Nach einer Abdunstzeit von 10 Minuten wurden sie in einem Umlufttrockner physikalisch vorgetrocknet. Die  
20 nachfolgende Härtung mit UV-Strahlung erfolgte mit zwei CK-Lampen (80W/cm) bei einer Vortriebsgeschwindigkeit von 5,5 m/min. Die resultierenden Klarlackierungen wurden während zehn Minuten abkühlen gelassen. Anschließend wurde ihre Pendelhärte nach König (DIN 53157; Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York,  
25 »Pendeldämpfungs-Prüfung«, Seite 436) bestimmt. Die Versuchsergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

**Tabelle 2: Die Pendelhärte nach König der in erfindungsgemäßer  
Verfahrensweise (Beispiele 1 bis 3) und der in nicht**

**erfindungsgemäßer Verfahrensweise (Vergleichsversuche V1  
und V2) hergestellten Klarlackierungen**

---

5 **Beispiel und Vergleichsversuch:**    V1    V2    1    2    3

**Pendelhärte (s):**                            -    -    114,8 112    105

---

10 Die Versuchsergebnisse machen anschaulich, daß nur die erfindungsgemäß zu  
verwendenden Dual-Cure-Klarlacke harte Klarlackierungen zu liefern vermögen.

## Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen

### Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen auf grundierten und ungrundierten Substraten durch

10

- (1) Applikation mindestens eines thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffs auf das grundierte oder ungrundierte Substrat oder auf eine hierauf befindliche Basislackschicht, wodurch eine Schicht aus dem Beschichtungsstoff resultiert, und

15

- (2) Härtung der Schicht mit Wärme und aktischer Strahlung,

wobei man einen Beschichtungsstoff verwendet, der aus

20

- A) mindestens mindestens einer Verbindung, die im statistischen Mittel mindestens eine freie Isocyanatgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung pro Molekül sowie

25

- B) mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisat

oder aus mindestens einem Bestandteil (A), mindestens einem Bestandteil (B) und

- 5 C) mindestens einem Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden Pigmenten, organischen und anorganischen, transparenten oder opaken Füllstoffen, Nanopartikeln, oligomeren und polymeren Bindemitteln, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung
- 10 härtbaren Reaktiverdünnern, Vernetzungsmitteln für die thermische Härtung, niedrig und hochsiedende organischen Lösemitteln („lange Lösemittel“), Wasser, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, thermolabilen radikalischen Initiatoren, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dipergiemitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Sag control agents (SCA), rheologiesteuernenden Additiven (Verdicker),
- 15 Flammenschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachse und Mattierungsmitteln;

besteht.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aktinische Strahlung UV-Strahlung verwendet wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man  
5 (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-,  
Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-,  
Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-,  
Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder  
Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder  
10 Butenylestergruppen verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Acrylatgruppen verwendet.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Beschichtungen um ein- und mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Lackierungen handelt.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Basislackschicht aus einem Dual-Cure-Beschichtungsstoff hergestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß  
25 die Bestandteile (A) und (B) oder (B) und (C) sowie (A) in einem Mengenverhältnis (B) : (A) oder [(B) + (C)] : (A) angewandt werden, daß das molare Verhältnis von Hydroxylgruppen zu Isocyanatgruppen bei 3 : 1 bis 1 : 2 liegt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12188

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/81 C09D175/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data. EPO-Internal. PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 168 126 A (SHOWA HIGHPOLYMER) 15 January 1986 (1986-01-15) page 3, line 18 -page 6, line 13: claims 1-5; example 2	1-7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 20, 20 May 1974 (1974-05-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 109916f, "Coating composition" page 82: column 1; XP002161826 abstract & JP 04 825755 A (TEIJIN) 31 July 1973 (1973-07-31)	1-7

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2001

Date of mailing of the international search report

22/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/12188

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DE 22 39 411 A (KANSAI PAINT)  15 February 1973 (1973-02-15)  page 7, line 14 -page 11, line 8: claims  1-4: examples 1-3</p>	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12188

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 168126	A	15-01-1986	JP 1844464 C	25-05-1994
			JP 3068049 B	25-10-1991
			JP 60197719 A	07-10-1985
			US 4614761 A	30-09-1986
JP 4825755	A		NONE	
DE 2239411	A	15-02-1973	JP 48026888 A	09-04-1973
			JP 53002919 B	01-02-1978
			GB 1408295 A	01-10-1975
			US 3775377 A	27-11-1973

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12188

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08G18/81 C09D175/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff - Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole  
IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 168 126 A (SHOWA HIGHPOLYMER) 15. Januar 1986 (1986-01-15) Seite 3, Zeile 18 -Seite 6, Zeile 13: Ansprüche 1-5; Beispiel 2	1-7
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 20, 20. Mai 1974 (1974-05-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 109916f, "Coating composition" Seite 82: Spalte 1; XP002161826 Zusammenfassung & JP 04 825755 A (TEIJIN) 31. Juli 1973 (1973-07-31)	1-7
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*I\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Bourgonje, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12188

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DE 22 39 411 A (KANSAI PAINT)</p> <p>15. Februar 1973 (1973-02-15)</p> <p>Seite 7, Zeile 14 -Seite 11. Zeile 8:</p> <p>Ansprüche 1-4: Beispiele 1-3</p> <p>-----</p>	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 168126 A	15-01-1986	JP 1844464 C	25-05-1994
		JP 3068049 B	25-10-1991
		JP 60197719 A	07-10-1985
		US 4614761 A	30-09-1986
JP 4825755 A		KEINE	
DE 2239411 A	15-02-1973	JP 48026888 A	09-04-1973
		JP 53002919 B	01-02-1978
		GB 1408295 A	01-10-1975
		US 3775377 A	27-11-1973

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**